IN THE UNITED STATES PATENT AND TRADEMARK OFFICE

In re application of: Seok KIM, et al. Art Unit: TBD

Appl. No.: To Be Assigned Examiner: TBD

Filed: Concurrently Herewith Atty. Docket: 6161.0068.AA

For: BINDER FOR A LITHIUM-SULFUR BATTERY, POSITIVE ACTIVE MATERIAL COMPOSITION COMPRISING SAME AND LITHIUM-SULFUR BATTERY USING SAME

Claim For Priority Under 35 U.S.C. § 119 In Utility Application

Commissioner for Patents Alexandria, VA 22313

Sir:

Priority under 35 U.S.C. § 119 is hereby claimed to the following priority document(s), filed in a foreign country within twelve (12) months prior to the filing of the above-referenced United States utility patent application:

Country	Priority Document Appl. No.	Filing Date
KOREA	10-2002-0040006	July 10, 2002

A certified copy of Korean Patent Application No. 10-2002-0040006 is submitted herewith. Prompt acknowledgment of this claim and submission is respectfully requested.

Respectfully submitted,

Hae-Chan Park,

Reg. No. 50,114

Date: July 9, 2003

McGuireWoods LLP 1750 Tysons Boulevard, Suite 1800 McLean, VA 22102 Telephone No. 703-712-5365 Facsmile No. 703-712-5280

대 한 민 국 특 허 청 KOREAN INTELLECTUAL PROPERTY OFFICE

별첨 사본은 아래 출원의 원본과 동일함을 증명함.

This is to certify that the following application annexed hereto is a true copy from the records of the Korean Intellectual Property Office.

출 원 번 호 :

10-2002-0040006

Application Number

출 원 년 월 일

2002년 07월 10일

Date of Application JUL 10, 2002

인 :

출 원 Applicant(s) 삼성에스디아이 주식회사

SAMSUNG SDI CO., LTD.



2003 년 04 월 29 일

특 허 청

COMMISSIONER

【서지사항】

【서류명】 특허출원서

【권리구분】 특허

【수신처】 특허청장

【참조번호】 0003

【제출일자】 2002.07.10

【발명의 명칭】 리튬 황 전지용 바인더, 이를 포함하는 양극 활물질 조성

물 및 이를 사용하여 제조된 리튬 황 전지

【발명의 영문명칭】 BINDER, POSITIVE ACTIVE MATERIAL COMPOSITION FOR

LITHIUM SULFUR BATTERY AND LITHIUM SULFUR BATTERY

FABRICATED USING BINDER

【출원인】

【명칭】 삼성에스디아이 주식회사

【출원인코드】 1-1998-001805-8

【대리인】

【명칭】 유미특허법인

【대리인코드】 9-2001-100003-6

【지정된변리사】 오원석

【포괄위임등록번호】 2001-041982-6

【발명자】

【성명의 국문표기】 김석

【성명의 영문표기】 KIM,SEOK

【주민등록번호】 700717-1010611

【우편번호】 407-063

【주소】 인천광역시 계양구 작전3동 현광아파트 103동 706호

【국적】 KR

【발명자】

【성명의 국문표기】 정용주

【성명의 영문표기】 JUNG, YONG JU

【주민등록번호】 680501-1657714

【우편번호】 442-813

【주소】 경기도 수원시 팔달구 영통동 1032-1 103호

【국적】 KR

【발명자】

【성명의 국문표기】 한지성

【성명의 영문표기】 HAN,JI SEONG

【주민등록번호】 751218-2925111

【우편번호】 442-813

【주소】 경기도 수원시 팔달구 영통동 1002-4번지 302호

【국적】 KR

【발명자】

【성명의 국문표기】 김잔디

【성명의 영문표기】 KIM, JAN DEE

【주민등록번호】 760304-2574729

【우편번호】 131-821

【주소】 서울특별시 중랑구 면목5동 153-4

【국적】 KR

【심사청구】 청구

【취지】 특허법 제42조의 규정에 의한 출원, 특허법 제60조의 규정

에 의한 출원심사 를 청구합니다. 대리인

유미특허법인 (인)

【수수료】

 【기본출원료】
 18
 면
 29,000 원

 【가산출원료】
 0
 면
 0

【우선권주장료】0건0원【심사청구료】17항653,000원

【합계】 682,000 원

【첨부서류】 1. 요약서·명세서(도면)_1통

【요약서】

[요약]

본 발명은 리튬 황 전지용 바인더에 관한 것으로서, 이 바인더는 아크릴로니트릴 함유 공중합체를 포함한다.

본 발명의 바인더는 결착력이 매우 우수하여, 그 사용량을 줄일수 있으므로, 많은 양극 활물질을 사용할 수 있어, 고용량 리튬 황 전지를 제공할 수 있다.

【대표도】

도 1

【색인어】

아크릴로니트릴,바인더,리튬황전지

【명세서】

【발명의 명칭】

리튬 황 전지용 바인더, 이를 포함하는 양극 활물질 조성물 및 이를 사용하여 제조된 리튬 황 전지{BINDER, POSITIVE ACTIVE MATERIAL COMPOSITION FOR LITHIUM SULFUR BATTERY AND LITHIUM SULFUR BATTERY FABRICATED USING BINDER}

【도면의 간단한 설명】

도 1은 본 발명의 실시예 1 내지 2 및 비교예 1 내지 2의 방법으로 제조된 전지의 방전 특성을 나타낸 그래프.

【발명의 상세한 설명】

【발명의 목적】

【발명이 속하는 기술분야 및 그 분야의 종래기술】

- <2> [산업상 이용 분야]
- 본 발명은 리튬 황 전지용 바인더, 이를 포함하는 양극 활물질 조성물 및 이를 포함하는 리튬 황 전지에 관한 것으로서, 보다 상세하게는 결착력이 매우 우수한 리튬 황전지용 바인더에 관한 것이다.
- <4> [종래 기술]
- 최근 전자 제품, 전자 기기, 통신 기기의 소형화, 경량화 및 고성능화가 급속히 진전됨에 따라 이들 제품의 전원으로 사용될 이차 전지의 성능 개선이 크게 요구되고 있다. 리튬 황 전지는 이론 에너지 밀도가 2800Wh/kg(1675mAh/g)으로 다른 전지 시스템에 비하여 월등히 높다. 또한 유황은 자원이 풍부하여 값이 싸며, 환경친화적인 물질로

서 주목을 받고 있다. 따라서 많은 연구자들이 유황을 이용하여 리튬 이차 전지를 구성 하려고 하였다.

** 리튬 황 전지의 양극 활물질로 사용되는 황은 부도체이므로 전기 화학 반응으로 생성된 전자의 이동을 위해서는 도전재를 필요로 한다. 이러한 도전재로는 카본 블랙류나 금속 분말 등이 사용되고 있다. 그러나 양극 합재 구성물을 집전체에 부착시키기 위해서는 적절한 바인더의 선정이 무엇보다도 중요하다. 이때 바인더가 가져야할 성질로는 소량의 첨가만으로 전극에 물리적 강도를 줄 수 있어서 고에너지 밀도의 양극 제조에 용이해야하며 전해액과의 반응성이 없어야 하며 전지 사용 온도 범위에서 안정된 형태를 유지하고 있어야 한다. 또한, 리튬 황 전지에 사용되는 바인더는 양극 극관을 제조하기위한 조성물인 슬러리 조성물 제조시 사용되는 유기 용매에는 용해되고, 전해액에는 용해되지 않아야한다. 따라서 이러한 물성을 모두 만족하는 물질이 매우 적음에 따라 바인더로 사용하기 위한 물질의 선택의 폭이 너무 적은 문제가 있음에 따라 바인더의 주요목적인 결착력의 우수 여부보다는 이러한 물성을 만족하는 물질만을 사용할 수 밖에 없었다.

【발명이 이루고자 하는 기술적 과제】

- <7> 본 발명은 상술한 문제점을 해결하기 위한 것으로서, 본 발명의 목적은 결착력이 우수한 리튬 황 전지용 바인더를 제공하는 것이다.
- 본 발명의 다른 목적은 전해액에 용해되지 않는 내화학성이 우수한 리튬 황 전지용 바인더를 제공하는 것이다.

본 발명의 다른 목적은 상기 물성을 갖는 바인더를 사용하여 바인더 함량이 감소된 리튬 황 전지용 양극 활물질 조성물을 제공하는 것이다.

<10> 본 발명의 또 다른 목적은 상기 바인더를 사용하여 고용량을 나타내는 리튬 황 전 지를 제공하는 것이다.

【발명의 구성 및 작용】

- <11> 상기 목적을 달성하기 위하여, 본 발명을 아크릴로니트릴 함유 공중합체를 포함하는 리튬 황 전지용 바인더를 제공한다.
- 본 발명은 또한, 황 계열 화합물을 포함하는 양극 활물질, 도전재, 유기 용매 및 점도 제어제를 포함하며, 상기 바인더가 상기 유기 용매에 15 마이크로미터 이하의 에멀 젼 형태로 분산되어 있는 리튬 황 전지용 양극 활물질 조성물을 제공한다. 이때, 상기 양극 활물질 조성물은 상기 바인더를 2 내지 6 중량%, 바람직하게는 2 내지 3 중량%의 양으로 포함한다. 아울러, 본 발명은 또한 상기 바인더를 사용한 리튬 황 전지를 제공 한다.
- <13> 이하 본 발명을 보다 상세하게 설명한다.
- <14> 본 발명은 리튬 황 전지용 바인더에 관한 것이다.
- <15> 본 발명에서 사용한 바인더는 아크릴로니트릴 함유 공중합체를 포함하며, 유기 용 매에는 전혀 용해되지 않아, 용매에 에멀젼 형태로 분산되는 비수성 바인더이다.
- <16>이러한 상기 아크릴로니트릴 함유 공중합체로는 아크릴로니트릴-부타디엔-스티렌러버, 아크릴로니트릴-부타디엔 러버 또는 변성 스티렌-부타디엔 러버가 바람직하며, 상기 변성 스티렌-부타디엔 러버로는 카르복실화된(carboxylated) 스티렌-부타디엔를 사용

할 수 있다. 이러한 공중합체의 구체적인 예로는 하기 화학식 1로 표시되는 공중합체를 들 수 있다.

<17> [화학식 1]

$$\begin{array}{c} \leftarrow \text{CH}_2 - \text{CH} \xrightarrow{}_x \leftarrow \text{CH}_2 \text{CH} = \text{CHCH}_2 \xrightarrow{}_y \leftarrow \text{CH}_2 - \text{CH} \xrightarrow{}_z \\ \text{CN} & & & & & & & & \\ \end{array}$$

- ★기 화학식 1에서, 가운데 -(CH₂CH=CHCH₂)-의 구조 단위는 고무같은(rubber-like) 특성을 갖고, 양쪽 말단의 -(CH₂-CHCN)-과 -(CH₂-CHC₆H₅-)는 유리같은(glass-like) 특성을 갖는다. 결과적으로 x, y 및 z 중 둘이 0의 값을 갖을 경우 고분자 필름이 우수한기계적 물성을 나타낼 수 없다. 본 발명에서 바람직한 x, y 및 z의 값은 사용되는 공중합체의 종류에 따라 상이하며, 스티렌 부타디엔계 고분자를 사용할 경우에는 x는 0, 5 < y < 40, 60 < z < 95, 아크릴로니트릴 부타디엔계 고분자를 사용할 경우에는 60 < x < 95, 5 < y < 40, z는 0이고, 아크릴로니트릴 부타디엔 스티렌계 3단위 공중합체를 사용할 경우에는 20 < x < 75, 5 < y < 20, 20 < z < 75이다. x, y 및 z의 값이 상술한 범위를 벗어나는 경우에는 기계적 물성이 우수하지 못하여, 바인더로서의 기능도 우수하지 못하다.</p>
- 본 발명의 상기 리튬 황 전지용 바인더는 불소계 중합체를 더욱 포함할 수 있다. 이와 같이, 불소계 중합체를 더욱 포함하는 경우에는 결착력이 향상되고 팽윤도를 조절할 수 있는 장점이 있다. 상기 불소계 중합체는 하기 화학식 2로 표시되는 중합체이다.

<21> [화학식 2]

<22>

$$\begin{array}{c|cccc}
F & H & F & F \\
 & | & | & | & | & | \\
C & -C & | & | & | & | & | \\
F & H & F & CF_3
\end{array}$$

<23> (상기 화학식 2에서, a는 0.5 내지 1.0이 바람직하고, 0.8 내지 1.0이 보다 바람직하며,

<24> b는 0 내지 0.5가 바람직하고, 0 내지 0.2가 보다 바람직하다)

또한, 상기 불소계 중합체는 C₂F₃Cl, C₂H₃F 및 CH₃(CF ₃C₂H₄)Si0로 이루어진 군에서 선택되는 모노머로 구성된 단일중합체이거나, C₂F₄, C₂F₃Cl, CH₂CF₂, C₂H₃F 및 CH₃(CF₃C₂ H₄)Si0로 이루어진 군에서 선택되는 제 1 모노머와 C₂H₄, C₃H₆, CH₂=CHOR(R은 C1 내지 C20의 알킬기임), C₃F₆ 및 CF₂=CFORf(Rf는 적어도 하나 이상, 바람직하게는 1 내지 60 이하의 불소 원자를 포함하는 C1 내지 C20의 알킬기임)로 이루어진 군에서 선택되는 제 2 모노머로 구성된 공중합체일 수도 있다.

<26> 아크릴로니트릴 함유 공중합체와 불소계 중합체를 혼합하여 사용할 경우에는, 그 혼합비를 10 내지 90 : 90 내지 10 중량비로 혼합하여 사용할 수 있다.

이러한 본 발명의 바인더와, 양국 활물질, 도전재, 유기 용매 및 점도 제어제를 포함하는 리튬 황 전지용 양극 활물질 조성물에서 상기 바인더는 유기 용매에 15 마이크로 미터 이하의 입자 크기를 갖는 에멀젼 형태로 분산되어 있다. 즉, 종래 리튬 황 전지에 사용되던 바인더는 활물질 조성물 유기 용매에 용해되어 있는 반면에, 본 발명의 바인 더는 용해되지 않고 분산되어 있다. 이와 같이 유기 용매에 15 마이크로 미터 이하의



입자 크기로 분산된 에멀젼 입자 바인더가 양국 활물질 입자를 점접착의 형태로 연결시 켜 주는 역할을 한다. 따라서, 상기 입자의 크기가 작을수록 적은 양으로 바인딩 능력 을 나타낼 수 있으므로, 15 마이크로 미터 이하의 입자 크기가 바람직하다.

<28> 본 발명의 바인더는 결착력이 매우 우수함에 따라, 상기 양극 활물질 조성물에 포 함된 바인더의 함량을 기존에 실제 사용 함량인 약 20 중량%에서 2 내지 6 중량%, 바람 직하게는 2 내지 3 중량%로 현저하게 감소시킬 수 있다. 따라서, 바인더의 함량을 감소 시킨 만큼 양극 활물질의 양을 증가시킬 수 있으므로 고용량의 리튬 황 전지를 제공할 수 있다. 아울러, 이러한 바인더를 사용함에 따라 발생될 수 있는 점도 강하 문제를 해 결하기 위하여 본 발명의 양극 활물질 조성물은 점도 제어제를 포함한다. 이러한 점도 제어제로는 메틸 셀룰로오스, 하이드록시프로필 메틸-셀룰로오스, 하이드록시에틸-셀룰 로오스, 카르복시메틸 셀룰로오스 등의 셀룰로오스계 중합체, 폴리비닐알콜, 폴리비닐피 롤리돈, 폴리아크릴산, 폴리아크릴아마이드, 폴리에틸렌옥사이드 또는 폴리에틸렌이민을 사용할 수 있다. 양극 활물질 조성물에서 점도 제어제의 양은 0.1 내지 10 중량%가 바 람직하며, 점도 제어제의 양이 0.1 중량% 미만일 경우에는 활물질 조성물의 점도가 너무 낮아 이 조성물을 전류 집전체에 코팅할 때 물과 같이 흘러버리는 문제점이 있다. 또 한 10 중량%를 초과하는 경우에는 활물질 조성물에서 양극 활물질의 양이 상대적으로 감 소되어 단위 무게당 용량이 감소하므로 바람직하지 않다.

상기 양극 활물질로는 무기 황(S₈, elemental sulfur), Li₂S_n(n ≥1), 유기황 화합물 또는 탄소-황 폴리머[(C₂S_x)_n, 여기에서 x=2.5-50, n ≥ 2]를 사용할 수 있다. 상기 도전재는 전자가 양극 극판 내에서 원활하게 이동하도록 하기 위한 물질로써, 이러한 도전재로는 특히 한정하지 않으나, 카본), 카본 블랙과 같은 전도성 물질 또는 폴리아

닐린, 폴리티오펜, 폴리아세틸렌, 폴리피롤과 같은 전도성 고분자를 단독 또는 혼합하여 사용할 수 있다. 상기 도전재의 함량은 5 내지 20 중량%이며, 상기 양극 활물질의 함량은 최대 92.9 중량%까지 사용할 수 있으므로, 종래 사용량보다 증가되어 고용량을 나타낼 수 있다.

상기 조성물을 제조하기 위한 유기 용매로는 양극 활물질, 바인더 및 도전재를 균일하게 분산시킬 수 있으며, 쉽게 증발되는 것을 사용하는 것이 바람직하며, 대표적으로는 아세토니트릴, 메탄올, 에탄올, 테트라하이드로퓨란, 물, 이소프로필알콜 등을 사용할 수 있다. 제조된 양극 활물질 조성물을 전류 집전체에 코팅하여 양극을 제조한다. 상기 전류 집전체로는 특히 제한하지 않으나 스테인레스 스틸, 알루미늄, 구리, 티타늄 등의 도전성 물질을 사용하는 것이 바람직하며, 카본-코팅된 알루미늄 집전체를 사용하면 더욱 바람직하다. 탄소가 코팅된 Al 기판을 사용하는 것이 탄소가 코팅되지 않은 것에 비해 활물질에 대한 접착력이 우수하고, 접촉 저항이 낮으며, 알루미늄의 폴리설파이드에 의한 부식을 방지할 수 있는 장점이 있다. 제조된 양극과 음극을 사용하여 통상의방법으로 리튬 확 전지를 제조할 수 있다.

이때, 음극으로 리튬 금속 또는 리튬/알루미늄 합금과 같은 리튬 합금 전극을 사용한다. 또한, 리튬-황 전지를 충방전하는 과정에서, 양극 활물질로 사용되는 황이 비활성 물질로 변화되어, 리튬 음극 표면에 부착될 수 있다. 이와 같이 비활성 황(inactive sulfur)은 황이 여러 가지 전기화학적 또는 화학적 반응을 거쳐 양극의 전기화학 반응에 더이상 참여할 수 없는 상태의 황를 말하며, 리튬 음극 표면에 형성된 비활성 황은 리튬 음극의 보호막(protective layer)으로서 역할을 하는 장점도 있다. 따라서, 리튬 금

속과 이 리튬 금속 위에 형성된 비활성 황, 예를 들어 리튬 설파이드를 음극으로 사용할 수 도 있다.

<32> 이하 본 발명의 바람직한 실시예 및 비교에를 기재한다. 그러나 하기한 실시예는 본 발명의 바람직한 일 실시예일 뿐 본 발명이 하기한 실시예에 한정되는 것은 아니다.

<33> (실시예 1)

マ34> 무기 황(element sulfur, S₈) 84 중량%, 케첸 블랙(Ketjen Black(Mitsubishi)) 12 중량%, 아크릴로니트릴 부타디엔 스티렌 러버 2 중량% 및 카르복시메틸 셀룰로즈 점도 제어제 2 중량%를 물 용매와 혼합하였다. 혼합 공정은 이들 물질이 균질하게 혼합될 때까지 실시하였으며, 혼합 후, 생성된 슬러리를 전류 집전체(탄소 코팅된 Al 전류 집전체)에 코팅하였다. 코팅된 전류 집전체를 완전히 건조하여 양극을 제조하였다. 제조된 양극과, 음극으로 리튬 호일을 사용하고, 세퍼레이터로는 폴리프로필렌을 사용하여 드라이룸에서 리튬 황 전지를 조립하였다. 이때, 전해질로는 1M의 LiSO₃CF₃이 용해된 1,3-디옥솔란/디글라임/설포란/디메톡시 에탄(5:2:1:2부피비)을 사용하였으며, 전지의 조립 공정은 리튬/세퍼레이터/양극을 적층한 후 전해액을 주입하는 방식으로 이루어졌다

<35> (실시예 2)

<36> 무기 황(element sulfur, S₈) 84 중량%, 케첸 블랙(Ketjen Black(Mitsubishi)) 12 중량%, 하기 화학식 1의 불소계 바인더 1 중량%, 아크릴로니트릴 부타디엔 스티렌 러버 1 중량% 및 카르복시메틸 셀룰로오스 점도 조절제 2 중량%를 물 용매와 혼합하였다.

<37> [화학식 1]



<38>

$$\begin{array}{c|cccc}
F & H & F & F \\
C & C & C & C & C & C \\
\downarrow & \downarrow & \downarrow & \downarrow & \downarrow & \downarrow \\
F & H & F & CF_3
\end{array}$$

<39> (상기 화학식 1에서, x는 0.85, y는 0.15)

- 존합 공정은 이들 물질이 균질하게 혼합될 때까지 실시하였으며, 혼합 후, 생성된 슬러리를 전류 집전체(탄소 코팅된 Al 전류 집전체)에 코팅하였다. 코팅된 전류 집전체를 완전히 건조하여 양극을 제조하였다.
- 제조된 양극과, 음극으로 리튬 호일을 사용하고, 세퍼레이터로는 폴리프로필렌을 사용하여 드라이룸에서 리튬 황 전지를 조립하였다. 이때, 전해질로는 1M의 LiSO₃CF₃이 용해된 1,3-디옥솔란/디글라임/설포란/디메톡시 에탄(5:2:1:2부피비)을 사용하였으며, 전지의 조립 공정은 리튬/세퍼레이터/양극을 적충한 후 전해액을 주입하는 방식으로 이 루어졌다.
- <42> (비교예 1)
- 무기 황(element sulfur, S₈) 60 중량%, 케첸 블랙(Ketjen Black(Mitsubishi)) 20 중량% 및 폴리에틸렌옥사이드 20 중량%를 아크릴로니트릴 용매와 혼합하였다. 혼합 공정은 이들 물질이 균질하게 혼합될 때까지 실시하였으며, 혼합 후, 생성된 슬러리를 전류 집전체(탄소 코팅된 Al 전류 집전체)에 코팅하였다. 코팅된 전류 집전체를 완전히 건조하여 양극을 제조하였다.
- <44> 제조된 양극과, 음극으로 리튬 호일을 사용하고, 세퍼레이터로는 폴리프로필렌을 사용하여 드라이룸에서 리튬 황 전지를 조립하였다. 이때, 전해질로는 1M의 LiSO₃CF₃이

용해된 1,3-디옥솔란/디글라임/설포란/디메톡시 에탄(5:2:1:2부피비)을 사용하였으며, 전지의 조립 공정은 리튬/세퍼레이터/양극을 적충한 후 전해액을 주입하는 방식으로 이 루어졌다.

<45> (비교예 2)

주량% 및 폴리비닐피롤리돈 20 중량%를 아크릴로니트릴 용매와 혼합하였다. 혼합 공정은 이들 물질이 균질하게 혼합될 때까지 실시하였으며, 혼합 후, 생성된 슬러리를 전류 집전체(탄소 코팅된 Al 전류 집전체)에 코팅하였다. 코팅된 전류 집전체를 완전히 건조하여 양극을 제조하였다. 제조된 양극과, 음극으로 리튬 호일을 사용하고, 세퍼레이터로는 폴리프로필렌을 사용하여 드라이룸에서 리튬 황 전지를 조립하였다. 이때, 전해질로는 1M의 LiSO3(F3이 용해된 1,3-디옥솔란/디글라임/설포란/디메톡시

에탄(5:2:1:2부피비)을 사용하였으며, 전지의 조립 공정은 리튬/세퍼레이터/양극을 적충한 후 전해액을 주입하는 방식으로 이루어졌다.

상기 실시예 1 내지 2 및 비교예 1 내지 2의 방법으로 제조된 전지의 충방전 특성을 상온에서 평가하였다. 리튬-황 전지의 경우 전지 제작시 충전상태이므로 우선 방전전류 밀도 0.2mA/cm²로 1 사이클 방전시켰다. 그 후 충전시 전류 밀도는 0.4mA/cm²로 동일하고 고정하고 방전 전류를 0.2mA/cm²(C-rate는 0.1C)로 하고 반복적으로 충방전을 수행하였다. 충방전시 컷-오프 전압은 1.5 내지 2.8V로 하였다. 그 결과를 도 1에 나타내었다. 도 1에 나타낸 것과 같이, 실시예 1 내지 2의 전지의 방전 평균 전위는 비교예 1 내지 2와 비슷하나, 극판 단위 무게당 전지 용량은 실시예 1 내지 2의 전지가 비교예 1 내지 2보다 매우 높음을 알 수 있다.

【발명의 효과】

본 발명의 바인더는 결착력이 매우 우수하여, 그 사용량을 줄일수 있으므로, 많은 양극 활물질을 사용할 수 있어, 고용량 리튬 황 전지를 제공할 수 있다.

【특허청구범위】

【청구항 1】

아크릴로니트릴 함유 공중합체를 포함하는 리튬 황 전지용 바인더.

【청구항 2】

제 1 항에 있어서, 상기 아크릴로니트릴 함유 공중합체는 아크릴로니트릴-부타디엔 -스티렌 러버, 아크릴로니트릴-부타디엔 러버 및 변성 스티렌-부타디엔 러버로 이루어진 군에서 선택되는 것인 리튬 황 전지용 바인더.

【청구항 3】

제 1 항에 있어서, 상기 아크릴로니트릴 함유 공중합체는 하기 화학식 1로 표시되는 것인 리튬 황 전지용 바인더.

[화학식 1]

$$\begin{array}{c} \leftarrow \text{CH}_2 - \text{CH} \xrightarrow{}_{x} \leftarrow \text{CH}_2 \text{CH} = \text{CHCH}_2 \xrightarrow{}_{y} \leftarrow \text{CH}_2 - \text{CH} \xrightarrow{}_z \\ \text{CN} & \odot \end{array}$$

(상기 화학식 1에서, x는 0, 5 < y < 40, 60 < z < 95;

$$20 < x < 75$$
, $5 < y < 20$, $20 < z < 75$)

【청구항 4】

제 1 항에 있어서, 상기 아크릴로니트릴 함유 공중합체는 비수성인 리튬 황 전지용 바인더.

【청구항 5】

제 1 항에 있어서, 상기 리튬 황 전지용 바인더는 불소계 중합체를 더욱 포함하는 것인 리튬 황 전지용 바인더.

【청구항 6】

제 5 항에 있어서, 상기 불소계 중합체는 하기 화학식 2로 표시되는 것인 리튬 황 전지용 바인더.

[화학식 2]

(상기 화학식 2에서, a는 0.5 내지 1.0이고,

b는 0 내지 0.5이다)

【청구항 7】

제 5 항에 있어서, 상기 불소계 중합체는 C₂F₃C1, C₂H₃F 및 CH₃(CF₃C₂H₄)SiO로 이루어진 군에서 선택되는 모노머로 구성된 단일중합체와 C₂F₄, C₂F₃C1, CH₂CF₂, C₂H₃F 및 CH₃(CF₃C₂H₄)SiO로 이루어진 군에서 선택되는 제 1 모노머와 C₂H₄, C₃H₆, CH₂=CHOR(R은 C1 내지 C2O의 알킬기임), C₃F₆ 및 CF₂=CFORf(Rf는 적어도 하나 이상의 불소 원자를 포

1

함하는 C1 내지 C20의 알킬기임)로 이루어진 군에서 선택되는 제 2 모노머로 구성된 공 중합체 중에서 선택되는 것인 리튬 황 전지용 바인더.

출력 일자: 2003/4/30

【청구항 8】

황 계열 화합물을 포함하는 양극 활물질;

도전재;

유기 용매;

상기 유기 용매에 15 마이크로미터 이하의 에멀젼 형태로 분산되어 있으며, 아크 릴로니트릴 함유 공중합체를 포함하는 바인더; 및

점도 제어제

를 포함하는 리튬 황 전지용 양극 활물질 조성물.

【청구항 9】

제 8 항에 있어서, 상기 양극 활물질 조성물은 상기 바인더를 2 내지 6 중량%의 양으로 포함하는 것인 리튬 황 전지용 양극 활물질 조성물.

【청구항 10】

제 9 항에 있어서, 상기 양극 활물질 조성물은 상기 바인더를 2 내지 3 중량%의 양으로 포함하는 것인 리튬 황 전지용 양극 활물질 조성물.

【청구항 11】

제 8 항에 있어서, 상기 아크릴로니트릴 함유 공중합체는 아크릴로니트릴-부타디엔-스티렌 러버, 아크릴로니트릴-부타디엔 러버 및 변성 스티렌-부타디엔 러버로 이루어진 군에서 선택되는 것인 리튬 황 전지용 양극 활물질 조성물.

【청구항 12】

제 8 항에 있어서, 상기 아크릴로니트릴 함유 공중합체는 하기 화학식 1로 표시되는 것인 리튬 황 전지용 양극 활물질 조성물.

[화학식 1]

$$\begin{array}{c} \leftarrow \text{CH}_2 - \text{CH} \xrightarrow{}_{x} \leftarrow \text{CH}_2 \text{CH} = \text{CHCH}_2 \xrightarrow{}_{y} \leftarrow \text{CH}_2 - \text{CH} \xrightarrow{}_{z} \\ \text{CN} & & & & & & & & & \\ \end{array}$$

(상기 화학식 1에서, x는 0, 5 < y < 40, 60 < z < 95;

$$20 < x < 75$$
, $5 < y < 20$, $20 < z < 75$)

【청구항 13】

제 8 항에 있어서, 상기 아크릴로니트릴 함유 공중합체는 비수성인 리튬 황 전지용 양극 활물질 조성물.

【청구항 14】

제 8 항에 있어서, 상기 리튬 황 전지용 바인더는 불소계 중합체를 더욱 포함하는 것인 리튬 황 전지용 양극 활물질 조성물.

【청구항 15】

제 14 항에 있어서, 상기 불소계 중합체는 하기 화학식 2로 표시되는 것인 리튬 황 전지용 양극 활물질 조성물.

[화학식 2]

1020020040006

출력 일자: 2003/4/30

$$\begin{array}{c|cccc}
F & H & F & F \\
 & | & | & | & | & | \\
C & -C & + & | & | & | & | \\
F & H & F & CF_3
\end{array}$$

(상기 화학식 2에서, a는 0.5 내지 1.0이고,

b는 0 내지 0.5이다)

【청구항 16】

제 14 항에 있어서, 상기 불소계 중합체는 C₂F₃C1, C₂H₃F 및 CH₃(CF₃C₂H₄)SiO로 이루어진 군에서 선택되는 모노머로 구성된 단일중합체와 C₂F₄, C₂F₃C1, CH₂CF₂, C₂H₃F 및 CH₃(CF₃C₂H₄)SiO로 이루어진 군에서 선택되는 제 1 모노머와 C₂H₄, C₃H₆, CH₂=CHOR(R은 C1 내지 C20의 알킬기임), C₃F₆ 및 CF₂=CFORf(Rf는 적어도 하나 이상의 불소 원자를 포함하는 C1 내지 C20의 알킬기임)로 이루어진 군에서 선택되는 제 2 모노머로 구성된 공중합체 중에서 선택되는 것인 리튬 황 전지용 양극 활물질 조성물.

【청구항 17】

아크릴로니트릴 함유 공중합체를 포함하는 바인더를 사용한 리튬 황 전지.

